

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 3/24

C08F 8/00 //C08L101: 14

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00804612.3

[43] 公开日 2002 年 3 月 27 日

[11] 公开号 CN 1342180A

[22] 申请日 2000.2.26 [21] 申请号 00804612.3

[30] 优先权

[32] 1999.3.5 [33] DE [31] 19909653.8

[86] 国际申请 PCT/EP00/01609 2000.2.26

[87] 国际公布 WO00/53664 德 2000.9.14

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.4

[71] 申请人 施托克豪森公司

地址 德国克雷菲尔德

[72] 发明人 R·梅滕斯

J·哈伦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 谭明胜

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 粉末状交联的吸收性聚合物、其制备方法
及其应用

[57] 摘要

本发明涉及交联的聚合物,该聚合物具有吸收能力,它以带有酸基团的部分中和的单烯属不饱和单体为基础,显示出改进的性能,特别是其溶胀状态下传输液体的能力,并且随后在其表面被由有机交联剂化合物(多元醇除外)和以水溶液中盐形式存在的阳离子组成的组合物交联。

ISSN 1000-8427 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种粉末状聚合物产品, 其表面已经过二次交联, 并且能吸收水、含水或浆液状流体以及血液, 而且由下列物质构成:

5 a) 55-99.9 wt% 的聚合的含有酸基团并被中和至少 25 mol% 的烯属不饱和单体,

b) 0-40 wt% 的聚合的可与 a) 共聚的烯属不饱和单体,

c) 0.1-5.0 wt% 一种或多种聚合的交联剂,

d) 0-30 wt% 水溶性聚合物,

10 a) 至 d) 的重量和为 100 wt%, 其特征为, 聚合物产品已用下列物质处理:

e) 相对于聚合物产品为 0.01-5 wt% 的有机表面二次交联剂, 多元醇除外, 其为水溶液形式, 和

f) 相对于聚合物产品为 0.001-1.0 wt% 的水溶液形式的阳离子,

15 并且已经过二次交联。

2. 根据权利要求 1 的聚合物产品, 其特征在于, 组分 e) 以 0.1-2.5 wt%、优选 0.5-1.5 wt% 的量使用而组分 f) 以 0.005-0.5 wt%、优选 0.01-0.2 wt% 的量使用。

20 3. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物产品, 其特征在于, 水只作为用于组分 e) 和 f) 的溶剂使用。

4. 根据权利要求 1-3 的聚合物产品, 其特征在于, 组分 e) 和 f) 一起在水溶液中使用。

25 5. 根据权利要求 1-4 的聚合物产品, 其特征在于, 在分别或一起加入的水溶液中的水总量相对于聚合物产品为 0.5-10 wt%, 优选为 0.75-5 wt%, 且更优选为 1.0-4 wt%。

6. 根据权利要求 1-5 的聚合物产品, 其特征在于, 作为组分 f) 使用碱金属或碱土金属、锌、铁、铝、钛、或另一种过渡金属的阳离子、或两种不同阳离子的复盐、或盐的混合物, 优选铝盐。

30 7. 根据权利要求 1-6 的聚合物产品, 其特征在于, 作为组分 e) 使用优选环中含有 C_2-C_{10} 且更优选 C_2-C_6 的碳酸亚烃酯。

8. 根据权利要求 6 和 7 的聚合物产品, 其特征在于, 使用 1,3-二氧戊环-2-酮作为碳酸亚烃酯, 并使用铝盐、优选硫酸铝作为盐。



9. 根据权利要求 1-8 的聚合物产品, 其特征在于, 二次交联是在温度 40-300℃、优选 80-250℃、且更优选 160-210℃进行的。

10. 根据权利要求 1-9 的聚合物产品, 其特征在于, 单体单元 a) 的至少 50%、优选至少 75% 的酸基团为羧基基团。

5 11. 根据权利要求 1-10 的聚合物产品, 其特征在于, 单体单元 a) 衍生自丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

12. 根据权利要求 1-11 的聚合物产品, 其特征在于, 使用淀粉和/或聚乙烯醇或其衍生物作为组分 d)。

13. 根据权利要求 1-12 的聚合物产品, 其特征在于, 聚合物产
10 品具有在渗透值(SFC)高达 $70 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$ 时的保留值(TB)至少为 27 g/g。

14. 根据权利要求 1-12 的聚合物产品, 其特征在于, 聚合物产品具有在渗透值(SFC)为 $>70 \times 10^{-7}$ 至 $150 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$ 时的保留值(TB)至少为 25 g/g。

15 15. 根据权利要求 13 或 14 的聚合物产品, 其特征在于, 聚合物产品具有的加压下液体吸收值(AAP_{0.7})至少为 18 g/g。

16. 一种生产根据权利要求 1-15 的吸收性聚合物产品的方法, 其特征在于, 使下列物质的混合物经历自由基聚合:

a) 55-99.9 wt% 含有酸基团并被中和至少 25 mol% 的烯属不饱
20 和单体,

b) 0-40 wt% 可与 a) 共聚的烯属不饱和单体,

c) 0.1-5.0 wt% 一种或多种交联剂化合物,

d) 0-30 wt% 水溶性聚合物,

a) 至 d) 的重量和为 100 wt%,

25 视需要任选进行粉碎、干燥、粉末化、筛选, 并用下列物质处理聚合物粉末:

e) 相对于聚合物产品为 0.01-5 wt% 的有机表面二次交联剂, 多元醇除外, 其为水溶液形式, 和

f) 相对于聚合物产品为 0.001-1.0 wt% 的水溶液中的阳离子,
30 其中聚合物粉末的二次交联是通过剧烈搅拌组分 e) 和 f) 的水溶液与聚合物粉末而进行的, 组分 e) 和 f) 的水溶液一起存在或独立地存在。

17. 根据权利要求 16 的方法, 其特征在于, 所用聚合物粉末的

含湿量为 0.5-25 wt%，优选为 1-10 wt%，且更优选为 1-8 wt%。

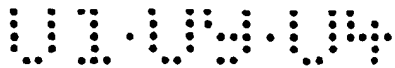
18. 根据权利要求 16 或 17 的方法，其特征在于，所用聚合物粉末的粒度 < 3000 μm ，优选为 20-2000 μm ，且更优选为 150-850 μm 。

19. 根据权利要求 16-18 的方法，其特征在于，组分 e) 和 f) 的水溶液在使用前被加热到 20-100 $^{\circ}\text{C}$ ，优选 20-60 $^{\circ}\text{C}$ 。

20. 根据权利要求 16-19 的方法，其特征在于，二次交联是在温度 40-300 $^{\circ}\text{C}$ 、优选 80-250 $^{\circ}\text{C}$ 、且更优选 160-210 $^{\circ}\text{C}$ 进行的。

21. 根据权利要求 1-15 的聚合物产品作为水或含水液体的吸收剂的应用，优选用于吸收体液的结构物、用于发泡和非发泡片材、用于包装材料、用于植物育种结构物、作为土壤改进剂、或作为活性物质载体。

22. 根据权利要求 1-15 的聚合物产品作为吸收性插件层中唯一的吸收剂的主要组分的应用。



说明书

粉末状交联的吸收性聚合物、其制备方法及其应用

5 本发明涉及粉末状交联聚合物(超吸收剂), 所述聚合物可吸收水、含水液体、以及血液, 并且具有改进的性能, 特别是改进的保留性和改进的加压下的液体保留能力及改进的传输液体的能力, 并且涉及其制备方法及其作为卫生制品和技术领域中的吸收剂的应用。

10 超吸收剂是能够通过溶胀并形成水凝胶而吸收大量含水液体和体液如尿液或血液并且在特定压力下能保留它们的水不溶性交联聚合物。由于这些性能特征, 这些聚合物主要用于结合到卫生制品, 例如婴儿尿布、失禁制品或衬垫中。

目前的市售超吸收剂基本上为交联聚丙烯酸或交联淀粉/丙烯酸接枝聚合物, 其中羧基基团被氢氧化钠或氢氧化钾溶液部分中和。

15 出于美观原因及环境方面的考虑, 存在着日益增长的设计越来越小且越薄的卫生制品如婴儿尿布、失禁制品和衬垫的倾向。为了保证卫生制品的持续保留能力, 上述要求只能通过减少体积大的膨体物(fluff)的百分比来实现。结果, 超吸收剂还必须具有传输和分散液体的功能, 可将其归纳为渗透性能。

20 在超吸收剂材料的情况下, 渗透性应理解为传输所加入的液体并以三维形式在其溶胀状态分散它们的能力。在溶胀的超吸收剂凝胶中, 这一过程通过凝胶颗粒间空隙借助毛细作用传输而进行。液体通过溶胀的超吸收剂颗粒的实际传输符合分散定律并且是一个超慢速过程, 在卫生制品的使用条件下对分散液体不起任何作用。在由于缺乏凝胶稳定性而不能完成毛细传输的超吸收剂材料中, 颗粒间的彼此

25 分离是通过将这些材料植入纤维基体中而保证的, 由此避免了凝胶结块现象。在新一代尿布结构中, 吸收剂层只含有少量支撑液体传输的纤维材料, 或者根本不含纤维材料。因此, 其中所用超吸收剂在其溶胀状态必须具有足够高的稳定性, 以使溶胀凝胶仍然具有足够的毛细空间, 使通过这些毛细空间传输液体成为可能。

30 一方面, 为了获得具有高凝胶强度的超吸收剂材料, 聚合物交联水平可能提高, 这将不可避免地导致溶胀能力和保留能力的损失。实际上, 在 DE 196 46 484 专利说明书中所述的各种交联剂和共聚单体

的最佳组合能够改进渗透性，但没有达到可以在尿布结构中引入任选只由超吸收剂组成的层的水平。

而且，可以使用聚合物颗粒的表面二次交联方法。在所谓的二次交联过程期间，位于超吸收剂颗粒表面的聚合物分子的羧基基团与各种能够与表面附近至少两个羧基基团反应的二次交联剂反应。除了提高凝胶强度外，加压下吸收液体的能力尤其得到高度改进，因为为人熟知的凝胶结块现象被抑制，在该现象中轻微溶胀聚合物颗粒彼此粘接，由此阻止进一步吸收液体。

对吸收液体树脂进行表面处理是已经为人熟知的。为了改进分散性，US 4,043,952 建议使用多价金属阳离子对表面附近的羧基基团进行离子配合。这种处理是使用分散于任选含有水的有机溶剂(醇和其它有机溶剂)中的多价金属盐进行的。

DE-A-40 20 780 中描述了使用表面交联的反应性化合物(碳酸亚羟酯)对超吸收剂聚合物进行二次处理以提高加压下的液体吸收能力。

EP 0,233,067 描述了通过使超吸收剂聚合物粉末与铝化合物反应获得的表面交联的吸水用树脂。将水和二醇的混合物用作处理液，旨在使低级醇作为不是必需的溶剂来使用。优选在 100-300 份吸收剂上施用 100 份交联剂溶液。根据实施例，与铝组分的反应在室温进行。加入到水反应介质中的二醇(例如聚乙二醇 400 和 2000、1,3-丁二醇或 1,5-戊二醇)用于防止超吸收剂在其中使用如此大量含水处理溶液进行处理期间凝聚。溶剂在后继干燥步骤于 100℃ 除去。如此处理过的聚合物的性能水平不够，加压下吸收能力的改进未实现。而且，使用大量处理溶液进行处理在现代化的连续运行过程中也是经济上不可行的。

WO 96/05234 描述了超吸收聚合物的生产方法，根据该方法交联层是在含有至少 10 wt% 水的吸收剂颗粒表面通过使反应性亲水聚合物或反应性有机金属化合物与至少为双官能团的交联剂在 100℃ 以下反应形成的。据说该聚合物产品具有吸收性、凝胶强度和渗透性间的良好平衡关系，所测值是根据极差的评价标准确定的。因此，例如，吸收性和渗透性是在没有任何压力载荷下确定的。该为人熟知方法的一个缺点是使用溶剂和诸如聚亚胺、烷氧基化硅酮或钛化合物和作为

优选被提到的环氧化物等具有毒性危险的交联试剂。

在 W0 95/22356 和 W0 97/12575 中通过在有机溶剂中用氨基聚合物适当处理市售超吸收剂产品实现了对渗透性能和液体传输性能的改进。除了使用具有毒性危险的多胺和聚亚胺外，其中所述方法的一个严重缺点是在处理聚合物时需要使用大量有机溶剂。由于安全因素及其伴随的成本问题而不能进行工业生产。除了这些处理试剂的毒性危险外，还必须考虑其在二次交联高温下发生分解的倾向，其中可见吸收剂颗粒发黄变色。

本领域上述说明不能提供任何证明表明在此二次交联阶段也能显著增加渗透性能，并同时保持高保留能力和加压下吸收液体能力。

因此本发明的目的是提供超吸收性聚合物，作为组合性能，该聚合物不仅具有高的加压下吸收能力而且同时具有高保留能力和良好的渗透性，通常这是矛盾的，即本发明超吸收性聚合物具有组合性能，其中除了保留值至少为 $\geq 25 \text{ g/g}$ 外，SFC 值至少为 30×10^{-7} ，优选至少为 $50 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$ 。特别地该目的是提供特别适用于包含非常高百分比超吸收剂的非常薄尿布结构的超吸收性聚合物。具体而言，在这种情况下需要保留值 $\geq 25 \text{ g/g}$ 且渗透值 $\text{SFC} > 70 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$ 的聚合物。

本发明的另一个目的是寻找这些超吸收聚合物的生产方法，该方法简便、经济且安全可行，提供恒定的产品质量并且特别是其中使用较少量的溶剂，而且尽可能避免有机溶剂。此外，这些方法应该可以不使用具有毒性危险的物质。

本发明的目的是通过提供粉末状聚合物产品实现的，所述聚合物产品在其表面经历了二次交联，并且吸收水、含水或浆液状流体以及血液，而且由下列物质构成：

- a) 55-99.9 wt%，优选 70-90 wt% 聚合的含有酸基团并被中和至少 25 mol% 的烯属不饱和单体，
 - b) 0-40 wt%，优选 0-20 wt% 聚合的可与 a) 共聚的烯属不饱和单体，
 - c) 0.1-5.0 wt%，优选 0.1-3 wt% 一种或多种聚合的交联剂，
 - d) 0-30 wt%，优选 0-5 wt% 水溶性聚合物，
- a) 至 d) 的重量和总是为 100 wt%，
其特征为用下列物质处理聚合物产品：

e) 相对聚合物产品 0.01-5 wt% 的有机表面二次交联剂, 多元醇除外, 其为水溶液形式, 和

f) 相对聚合物产品 0.001-1.0 wt% 的作为盐以水溶液形式存在的阳离子。

5 令人惊奇的是, 通过用除多元醇以外的有机交联剂水溶液涂布颗粒状吸收剂树脂可以得到具有显著改进渗透性能和高保留能力的超吸收剂树脂, 所述有机交联剂已与表面附近的分子基团, 优选与羧基基团在盐组分中的阳离子存在下进行反应, 优选加热到 40-300°C。

非常出人意料的是, 本发明的二次交联剂组分组合物的水溶液提
10 供了所需的结果, 即即使在压力下也具有高保留能力并同时具有优异渗透性能的超吸收剂树脂。连续、分别使用有机二次交联剂水溶液和盐水溶液并在每种情况下进行加热则不能得到较好的产品特征。

单独使用溶于水溶液中的有机二次交联剂如碳酸亚烃酯得到具有高保留能力、高凝胶强度和加压下高吸收能力的产品。但是, 在溶
15 胀状态下渗透性的显著提高只能通过聚合期间聚合物相应的较高交联水平, 或通过更强烈的二次交联(提高二次交联剂的量或更苛刻的条件)并伴随保留能力的损失来实现。

同样, 单独使用高正电荷密度阳离子的二次交联也不能得到具有所需组合性能的聚合物产品。特别是不能得到令人满意的加压下液体
20 吸收值和良好的渗透性能。结果, 只用多价阳离子处理超吸收剂聚合物只能提高液体吸收速率。不能实现对加压稳定性或者甚至溶胀状态下液体传输性能的改进。

根据本发明, 与聚合物产品的表面 COOH 基团反应的至少双官能团有机化合物优选被用作有机二次交联剂组分 e), 多元醇除外。

25 例如, 它们为碳酸亚烃酯, 优选环中含有 C₂-C₁₀ 且更优选含有 C₂-C₆, 如 1,3-二氧戊环-2-酮、4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-羟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、1,3-二氧杂环己烷-2-酮、4-甲基-1,3-二氧杂环己烷-2-酮、4,6-二甲基-1,3-
30 二氧杂环己烷-2-酮、或 1,3-二氧丙环-1-酮 (1,3-dioxepan-1-one)、1,3-二氧戊环、1,3-二噁烷, 1,3-二氧戊环-2-酮或 4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮是优选的。

而且, 氨基醇, 优选的是优选含有 C_2-C_{10} 的脂族氨基醇, 如二乙醇胺、三乙醇胺可以用作二次交联剂组分 e)。但由于其潜在的毒性而必定被视为危险的其它适宜有机二次交联剂化合物为: 聚环氧化物如多官能团、优选双官能团多元醇或羧酸的聚环氧化物醚或酯, 例如乙

5 二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、丙三醇聚缩水甘油醚、聚丙三醇聚缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、己二酸二缩水甘油酯、1,4-亚苯基二(2-噁唑

10 啉)、缩水甘油; 聚异氰酸酯, 优选二异氰酸酯如甲苯-2,4-二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯; 卤代环氧化物如表氯醇和环氧溴丙烷及 α -甲基环氧氯丙烷; 脂族多元胺化合物如乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、聚烯丙基胺、或聚亚乙基亚胺。聚噁唑啉化合物如 1,2-亚乙基二噁唑啉也可用作二次交联剂化合物。

15 有机二次交联剂组分或其混合物相对于要在其表面进行交联的聚合物产品以 0.01-5 wt%, 优选 0.1-2.5 wt%, 且更优选 0.5-1.5 wt% 的量使用。

根据本发明, 盐的水溶液优选用作组分 f) 以交联表面附近的羧酸根基团, 盐的阴离子为氯阴离子、溴阴离子、硫酸根、碳酸根、硝酸根、磷酸根或有机阴离子如乙酸根和乳酸根。阳离子优选衍生自单或多价阳离子, 单价阳离子优选衍生自碱金属如钾、钠、锂, 锂是优选的。根据本发明所用二价阳离子衍生自锌、铍、碱土金属如镁、钙、锶, 镁是优选的。根据本发明可用的多价阳离子的其它实例为铝、铁、铬、锰、钛、锆和其它过渡金属的阳离子, 以及这些阳离子的复盐,

20 或上述盐的混合物。优选使用铝盐和明矾及其各种水合物, 如 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 、 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 或 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14-18H_2O$ 。特别优选使用 $Al_2(SO_4)_3$ 及其水合物。相对阳离子计算, 所用盐组分的量相对于聚合物产品为 0.001-1.0 wt%, 优选 0.005-0.5 wt%, 且更优选 0.01-0.2 wt%。

25

30 待进行表面交联的吸水聚合物产品是通过聚合 a) 55-99.9 wt% 含有酸基团的单不饱和单体而获得的, 其中含有羧基基团的单体是优选的, 例如丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸或这

些单体的混合物。优选至少 50% 且更优选至少 75% 的酸基团为羧基基团。酸基团被中和至少 25 mol%，即它们以钠、钾或铵盐存在。中和度优选至少为 50 mol%。特别优选的为通过在交联剂存在下聚合丙烯酸或甲基丙烯酸而获得的聚合物产品，其羧基基团被中和 50-80
5 mol%。

0-40 wt% 可与 a) 共聚的烯属不饱和单体，如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基烷基酯、二甲氨基丙基丙烯酰胺或丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵可用作生产吸收性聚合物产品中的其它单体 b)。单体超过 40 wt% 可能破坏聚合物产品的溶
10 胀能力。

所有带有至少两个烯属不饱和双键、或一个烯属不饱和双键和一个可与单体 a) 的酸基团反应的官能团、或多个可与酸基团反应的官能团的化合物均可用作在 a) 和 b) 聚合期间存在的交联剂组分 c)。可提到的实例为：脂族酰胺如亚甲双丙烯酰胺或-甲基丙烯酰胺、或亚乙
15 双丙烯酰胺，及多元醇或烷氧基化多元醇与烯属不饱和酸的脂族酯如丁二醇或乙二醇、聚乙二醇、三羟甲基丙烷的二(甲基)丙烯酸酯或三(甲基)丙烯酸酯，优选被 1-30 mol 烯化氧烷氧基化、优选乙氧基化的三羟甲基丙烷的二和三丙烯酸酯，丙三醇和季戊四醇及优选被 1-30
20 mol 环氧乙烷乙氧基化的丙三醇和季戊四醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，以及烯丙基化合物如(甲基)丙烯酸烯丙基酯、优选与 1-30 mol 环氧乙烷反应的烷氧基化(甲基)丙烯酸烯丙基酯、氰尿酸三烯丙基酯、异氰尿酸三烯丙基酯、马来酸二烯丙基酯、聚烯丙基酯、四烯丙基氧乙烷、三烯丙基胺、四烯丙基乙二胺、磷酸或亚磷酸烯丙基酯、以及可交联单体如不饱和酰胺如甲基丙烯酰胺或丙烯酰胺的 N-羟甲
25 基化合物及由其衍生的醚。也可以使用上述交联剂的混合物。交联共聚单体的百分比相对于单体总量为 0.1-5 wt%，优选 0.01-3.0 wt%。

可包含 0-30 wt% 的水溶性聚合物产品，如部分或完全皂化的聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、淀粉或淀粉衍生物、聚乙二醇或聚丙烯
30 酸作为根据本发明的吸收性聚合物产品中的水溶性聚合物 d)，优选通过聚合来引入。这些聚合物的分子量不是关键的，只要它们能溶于水。优选的水溶性聚合物为淀粉和聚乙烯醇。这些水溶性聚合物在本

发明的吸收性聚合物产品中的优选含量相对于组分 a) 至 d) 的总量约为 1-5 wt%，优选 0-5 wt%。水溶性聚合物，优选合成聚合物如聚乙烯醇也可用作待聚合单体的接枝基体。

5 常规引发剂如偶氮或过氧化物、氧化还原体系或紫外引发剂 (光敏剂) 用于引发自由基聚合反应。

优选根据下列两种方法生产本发明的聚合物产品：

10 根据第一种方法，在水溶液中于交联剂和视需要存在的其它组分存在下通过自由基聚合方法将部分中和的单体 a)，优选丙烯酸转化成凝胶，随后将该凝胶粉碎、干燥、研磨并筛选至所要求的粒度。该溶液聚合过程可以连续或间歇方式进行。本领域技术已公开包括涉及浓度条件、温度、引发剂类型和用量等很宽范围的可能变量。典型方法描述于出版物 US 4,286,082、DE 27 06 135 和 US 4,076,663 中，在此引入其公开内容作为参考。

15 反相悬浮和乳液聚合也可用于生产本发明产品。根据这些方法，使用保护性胶体和/或乳化剂将部分中和的单体 a)、优选丙烯酸的水溶液分散在疏水的有机溶剂中，并使用自由基引发剂引发聚合反应。将交联剂溶解在单体溶液中并一同计量加入或者单独加入和任选在聚合期间加入。任选通过单体溶液或通过直接放入油相而将作为接枝基体的水溶性聚合物 d) 加入。随后共沸从混合物中除去水，过滤聚合物产品并任选进行干燥。交联可通过借助聚合引入多官能团交联剂而进行 (交联剂溶解在单体溶液中)，和/或通过聚合步骤期间使适当的交联剂与聚合物的官能团反应而进行。例如，这些方法描述于 US 4,340,706、DE 37 13 601、DE 28 40 010 和 WO 96/05234 中，在此引入其公开内容作为参考。

25 在通常为 100-200℃ 的温度范围将聚合物凝胶干燥至水含量为 0.5-25 wt%，优选 1-10 wt%，且更优选 1-8 wt%。

30 对根据本发明的吸收性聚合物产品的颗粒形状没有特别限制。聚合物产品可以通过反相悬浮聚合获得的珠状形式，或者为将由溶液聚合得到的凝胶物干燥和粉碎而得到的不规则形状的颗粒。粒度通常在 3000 μm 之下，优选为 20-2000 μm，且更优选为 150-850 μm。

根据本发明的二次交联剂组分是以其水溶液形式使用的。适宜的溶剂为水及任选的与水混溶的极性有机溶剂如丙酮、甲醇、乙醇或 2-

丙醇或其混合物。对于溶剂组分，在本发明的意义中术语“水溶液”表示除了水其它有机溶剂也可包含在内。含水溶剂中每种二次交联剂组分的浓度可在很宽范围内变化，该范围为 1-80 wt%，优选为 5-65 wt%，且更优选为 10-40 wt%。有机二次交联剂和/或盐组分的优选溶剂为水，其用量相对于聚合物产品为 0.5-10 wt%，优选 0.75-5 wt%，且更优选 1.0-4 wt%。

如果有有机二次交联剂和盐组分存在于水溶液中，两种组分溶解的量都可能受到盐析效应限制并且必须根据组成进行调节。因为由于安全原因有机溶剂的量必须保持尽可能低以避免爆炸，不能以化合物的任意浓度获得稳定的水/有机溶剂/有机二次交联剂化合物/盐组分混合相。例如，优选的溶液由 1.5-3 重量份水、0.5-1 重量份有机二次交联剂化合物和 0.4-0.6 重量份无机盐组成。通常所用溶剂的总量范围相对于聚合物产品为 0.5-12 wt%，优选 1-7 wt%，且更优选 1-5 wt%。

除了水和上述有机溶剂外，也可使用其它稳定剂如无机或有机酸或络合剂以减少聚合物产品上所用的液体量。

根据组分 e) 和 f) 的溶解性，在将溶液施用到聚合物产品上之前将溶液加热到 20-100℃，优选 20-60℃。如果能保证两种组分均匀分布在聚合物产品上，分别但同时计量加入有机二次交联剂溶液和盐组分溶液也是可能的，接着使该材料经历后继热处理。优选将一种单一溶液施用在聚合物产品上，其中溶解了两种组分。

二次交联剂溶液应该与聚合物颗粒彻底混合。用于施涂二次交联剂溶液的适宜混合装置为例如 Patterson-Kelley 混合机、DRAIS 涡轮混合机、Lödige 混合机、Ruberg 混合机、螺杆混合机、锅式混合机、和流化床混合机，以及连续运行的使用旋转刀片以快速频率混合聚合物粉末的立式混合机 (Schugi 混合机)。也可以在生产聚合物产品的特殊加工步骤期间涂布聚合物产品。为此目的，反相悬浮聚合法是特别适宜的。

一旦二次交联剂溶液与聚合物颗粒混合后，二次交联反应优选在温度 40-300℃，优选 80-250℃，且更优选 160-210℃ 进行。对每一种单一类型交联剂额外加热的最佳时间间隔可容易地仅用几个试验确定并受到所要求的超吸收剂的性能类型被加热破坏所损害的那一

点限定。热处理可在通常的干燥器或烘箱中进行；可提到的实例为：旋转管干燥器、流化床干燥器、盘式干燥器、叶片干燥器或红外干燥器。

5 本发明的聚合物可以根据为人熟知的方法以连续或间歇方式进行工业化规模生产。

根据本发明的聚合物产品可用于广泛的应用领域。例如如果用于衬垫、尿布或创伤包扎布，它们具有快速吸收大量经血、尿液或其它体液的性能。因为根据本发明的试剂即使在加压下也能保留吸收的液体，并且另外能将外来的液体分散在处于溶胀状态的构件内，相对亲水性纤维材料如膨体物，特别优选在迄今为止可能是最高的浓度下使用它们。它们适于用作均匀的超吸收剂层，在尿布结构中完全不含膨体物，由此得到特别薄的尿布。而且，该聚合物适用于成人卫生制品（失禁制品）。

15 根据本发明的聚合物还用于适用于各种目的的吸收剂制品，例如通过与纸、膨体物或合成纤维混合，或者通过在由纸、膨体物或非织造织物制成的基材之间分散超吸收剂，或者通过将聚合物加入到支撑材料中形成网。另外，本发明的聚合物可作为蓄水剂、及作为具有延迟将活性物质释放到环境中功能的活性物质载体用于水性液体必须被吸收的所有情况中，例如电缆包皮、食品包装、农业领域中的植物育种。

令人惊讶的是根据本发明的超吸收剂在渗透性上显示出显著的改进，即溶胀状态下液体传输性的改进。获得的聚合物产品在保留值(TB)至少为 27 g/g 时渗透值(SFC)高达 $70 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$ ，且优选这类聚合物在保留值(TB)至少为 25 g/g 时 SFC 值为 $> 70 \times 10^{-7}$ 至 $\geq 150 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$ 。除了这些出色的 SFC 和保留值外，本发明的聚合物显示加压下液体吸收的测量值(AAP_{0.7})至少为 18 g/g。

具有包括非常高的 SFC 值、高保留值和加压下高吸收性这种卓越组合性能的本发明产品可不使用具有毒性危险的物质生产。

30 由下列实施例可见，根据本发明的二次交联剂适用于许多具有各种化学结构的聚合物产品。因此，不必再为了获得至少稍微改进的渗透性而求助于特殊的交联剂组合、共聚单体或诸如在生产聚合物产品的早期阶段进行昂贵的二次处理过程。

试验方法

为了表征本发明的吸收性聚合物产品，测定了保留值(TB)、加压下吸收值(AAP)和在溶胀状态下对0.9%食盐水的渗透值(SFC)。

- a) 保留值是根据茶袋法测定的并且给出三次测量的平均值。将约
5 200 mg 聚合物产品封闭在茶袋中并浸没在0.9%的NaCl溶液中30分钟。随后在离心机(直径23 cm, 1,400 rpm)中将茶袋离心3分钟并称重。将未装吸水聚合物的茶袋作空白运行。

最终重量 - 空白

$$\text{保留值} = \frac{\text{最终重量} - \text{空白}}{\text{起始重量}} \quad [\text{g/g}]$$

10

起始重量

- b) 加压下液体吸收值(根据EP 0,339,461的AAP试验)

根据EP 0,339,461第7页所述方法测定加压下(压力载荷50
g/cm²)吸收值。在带有筛网底的圆筒中称量约0.9 g超吸收剂。均匀
分布的超吸收剂层负载着施加了50 g/cm²压力的活塞。随后将事先已
15 称重的圆筒放在位于盛有0.9% NaCl溶液盘中的玻璃过滤板上，其液
位精确对应于过滤板的高度。让圆筒装置吸收0.9% NaCl溶液1小时
后，再次称重，并按下式计算AAP:

$$\text{AAP} = \frac{\text{最终重量(圆筒装置 + 超吸收剂)} - \text{起始重量(圆筒装置 + 浸泡超吸收剂)}}{\text{超吸收剂起始重量}}$$

20

- c) 溶胀状态下的渗透性(根据W0 95/22356的SFC试验)

在带有筛网底的圆筒中称量0.9 g超吸收剂材料并将其仔细分布
在筛网表面上。让超吸收剂材料在JAYCO合成尿[组成: 2.0 g氯化
钾、2.0 g硫酸钠、0.85 g磷酸二氢铵、0.15 g磷酸氢铵、0.19 g
氯化钙、0.23 g氯化镁作为无水盐溶解在1升蒸馏水中]中在20 g/cm²
25 压力下溶胀1小时。在检测完超吸收剂的溶胀高度后，让0.118 M NaCl
溶液在恒定的流体静压力下从液位固定的储液容器中流经溶胀的凝
胶层。测量期间，溶胀凝胶层被特殊的筛网圆筒覆盖以保证0.118 M
NaCl溶液在凝胶上的均匀分散及测量期间相对凝胶床结构而言的恒
定条件(测量温度20-25℃)。施加在溶胀超吸收剂上的压力仍然为20
30 g/cm²。使用电脑和天平，检测10分钟时间内每20秒间隔的作为时间
的函数的通过凝胶层的液体量。使用回归分析法由斜率外推及流速在
2-10分钟内中心至时刻t=0的确定值来确定通过溶胀凝胶层的流速

g/s. 按下式计算 SFC 值 (K):

$$K = \frac{F_s(t=0) \times L_0}{r \times A \times \Delta P} = \frac{F_s(t=0) \times L_0}{139506}$$

5 其中

$F_s(t=0)$ 以 g/s 为单位的流速

L_0 以 cm 为单位的凝胶层厚度

r NaCl 溶液的密度 (1.003 g/cm³)

A 测量用圆筒中凝胶层上表面的面积 (28.27 cm²)

10 ΔP 凝胶层上的流体静压力 (4920 达因/cm²)

K SFC 值 (cm³·s·g⁻¹)

来自茶袋的保留值和 SFC 值的数字有效增加表明与未处理超吸收剂粉末或根据为人熟知方法经历表面二次交联的产品相比本发明聚合物产品的组合性能显著提高。在根据本发明的产品中, 所述数字不是通过这两个值之一的高度贡献 (例如高 TB 保留值和低 SFC 值或低 TB 值和高 SFC 值) 获得的。

实施例

在实施例和对比例中, 二次交联表面处理中所用每种粉末均筛选至粒度为 150-850 μm.

20 实施例 1

将通过溶液聚合获得的、用相对于丙烯酸为 0.7 wt% 聚乙二醇二丙烯酸酯交联的并且以其 70 mol% 被中和成钠盐形式存在的聚丙烯酸干燥并研磨后筛选得到粒度为 150-850 μm 的粉末 (粉末 A)。剧烈搅拌下将 100 g 粉末 A 与 1 g 1,3-二氧戊环-2-酮、3 g 水和 0.5 g 硫酸铝十八水合物的溶液混合并随后在烘箱中加热 30 分钟至 180 °C。

为了对比, 将 100 g 粉末 A 与 1 g 1,3-二氧戊环-2-酮和 3 g 水的溶液混合并随后在烘箱中加热 30 分钟至 180 °C (对比例 1, 根据 DE 40 20 780)。

30 为了进一步对比, 将 100 g 粉末 A 与 3 g 水和 0.5 g 硫酸铝十八水合物的溶液混合并随后在烘箱中加热 30 分钟至 180 °C (对比例 2)。

产品	TB [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ .s/g]	TB+SFC
粉末A	33.5	8.5	0	33.5
实施例1	29.0	23.5	70	99
对比例1	29.0	24.5	15	43
对比例2	32.5	11	0	32.5

实施例 2-6

5 将用不同含量聚乙二醇二丙烯酸酯经自由基聚合的并且以其 70 mol % 被中和成钠盐形式存在的五种粉末化聚丙烯酸(粉末 B、C、D、E 和 F, 每种 100 g)在干燥并研磨后筛选至 150-850 μm , 并在剧烈搅拌下与 1 g 1,3-二氧戊环-2-酮、3 g 水和 0.5 g 硫酸铝十八水合物的溶液混合并随后在烘箱中加热 30 分钟至 180℃.

产品	TB [g/g]	交联剂 Wt.-%/AA*	AAP _{0.7} [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ .s/g]	TB+SFC
粉末B	30	1.1	12	0	30
实施例2	26.5		22.5	110	136.5
粉末C	32.5	0.8	10	0	32.5
实施例3	29		23.5	65	94
粉末D	35	0.6	11.5	0	35
实施例4	30		23	55	78
粉末E	29	1.15	12	0	29
实施例5	25.5		24	150	179
粉末F	38	0.45	9	0	38
实施例6	31		24.5	45	76

*丙烯酸

10

实施例 7-11

使用下列生产方法得到 5 种交联聚丙烯酸(粉末 E-I), 在该方法中改变单体水溶液中已中和 70 mol % 的丙烯酸(AA)的含量(22-30 wt

%，见表)，并使用相对于丙烯酸为 0.7 wt% 的两种交联剂三烯丙基胺和聚乙二醇二丙烯酸酯的混合物进行交联。将聚合物产品干燥并研磨后进行筛选得到 150-850 μm 的粒度，将 100 g 每种粉末

5 a) 剧烈搅拌下与 1 g 1,3-二氧戊环-2-酮、2.5 g 水和 0.5 g 硫酸铝十四水合物的溶液混合并随后在烘箱中加热 60 分钟至 175 $^{\circ}\text{C}$ (实施例 7-11)，或者

b) 剧烈搅拌下与 1 g 1,3-二氧戊环-2-酮和 3 g 水的溶液混合并随后在烘箱中加热 60 分钟至 175 $^{\circ}\text{C}$ (对比例 3-7)。

产品	Wt.-% AA	TB [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ ·s/g]	TB+SFC
粉末 E	30	36.5			
实施例 7		30	23.5	40	70
对比例 3		30	24	22	52
粉末 F	28	36			
实施例 8		29.5	24.5	52	81.5
对比例 4		30	25.5	25	55
粉末 G	26	35.5			
实施例 9		29	25	62	91
对比例 5		30	25	15	45
粉末 H	24	36			
实施例 10		29.5	24	60	89.5
对比例 6		30	24.5	25	55
粉末 I	22	35			
实施例 11		29.5	25.5	88	117.5
对比例 7		30	25.5	24	54

10

对比例 8-13

将 20 g 聚合物粉末 (I) 和 (M)、Favor[®] SXM 6860 (见对比例 14)

与下列溶液/分散液一起在 68℃ 加热 1 小时。冷却后，过滤掉聚合物并在 80℃ 干燥烘箱中干燥 1 小时(参见 US 4, 043, 952)。

粉末(I) +

- 5 a) 在 60 g 甲醇/水(90:10)中的 0.7 g 乙酸锌(对比例 8);
b) 在 60 g 甲醇中的 0.18 g 碱性乙酸铝(乙酸氢氧化铝)(对比例 9);
c) 在 60 g 甲醇/水(90:10)中的 0.1 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (对比例 10)。

粉末(M) (Favor® SXM 6860) +

- 10 a) 在 60 g 甲醇/水(90:10)中的 0.7 g 乙酸锌(对比例 11);
b) 在 60 g 甲醇中的 0.18 g 碱性乙酸铝(乙酸氢氧化铝)(对比例 12);
c) 在 60 g 甲醇/水(90:10)中的 0.1 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (对比例 13)。

15

产品	TB [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ ·s/g]	TB+SFC
对比例8	31.5	8	0	31.5
对比例9	32	8	0	32
对比例10	31	9	0	31
对比例11	30.5	22	4	34.5
对比例12	31	22	5	36
对比例13	31	22	5	36
实施例9	29	25	62	91

对比例 14

20 将 100 g Favor® SXM 6860 (Stockhausen GmbH & Co. 公司市售产品，二次表面交联聚丙烯酸酯)在剧烈搅拌下与 2.5 g 水和 0.5 g 硫酸铝十四水合物的溶液混合并随后在烘箱中加热 30 分钟至 180℃。

产品	TB [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ ·s/g]	TB+SFC
粉末M	31.5	25.5	5	36.5
对比例14	27	21.5	15	42

实施例 12-13

5 将 100 g 粉末化天然蜡玉米淀粉 (native wax corn starch) (Cerestar SS 4201) 或 100 g 含有聚乙烯醇的已中和 70 mol% 的聚丙烯酸 (Mowiol® 5/88) (粉末 N, 5% 淀粉和粉末 O, 3.5% PVA)

a) 剧烈搅拌下与 1 g 1,3-二氧戊环-2-酮、2.5 g 水和 0.5 g 硫酸铝十四水合物的溶液混合并随后在烘箱中加热 90 分钟至 170℃ (实施例 12 和 13);

10 b) 剧烈搅拌下与 1 g 1,3-二氧戊环-2-酮和 3 g 水的溶液混合并随后在烘箱中加热 30 分钟至 180℃ (对比例 15 和 16)。

产品	TB [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ ·s/g]	TB+SFC
粉末N	28			
实施例12	24	22.5	115	139
对比例15	24	23	38	62
粉末O	36			
实施例13	30	23	51	81
对比例16	30	24.5	20	50

实施例 14

15 剧烈搅拌下将丙烯酸和 2 wt% 甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯 (17E0) 的交联粉末状共聚物 (粉末 P) 100 g, 其中丙烯酸以 70 mol% 作为钠盐形式存在, 与 1 g 1,3-二氧戊环-2-酮、2.5 g 水和 0.5 g 硫

酸铝十四水合物的溶液混合并随后在烘箱中加热 60 分钟至 175℃。

为了对比, 将 100 g 粉末与 1 g 1,3-二氧戊环-2-酮和 3 g 水的溶液混合并随后在烘箱中加热 60 分钟至 175℃ (对比例 17)。

产品	TB [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ ·s/g]	TB+SFC
粉末P	35			
实施例14	28.5	24	100	128.5
对比例17	28	25	25	53

5

实施例 15-17

将通过自由基溶液聚合得到的并有 70 mol % 被中和为钠盐的聚丙烯酸(作为双官能团交联剂的聚乙二醇二丙烯酸酯的含量: 0.8 wt %、0.7 wt % 和 1.1 wt %)干燥并研磨后筛选至 150-850 μm(粉末 C、粉末 Q、粉末 S)。以 80 kg/h 将每种粉末连续加入到叶片式混合机中并与 4 wt % 的 1,3-二氧戊环-2-酮、水和硫酸铝十八水合物(1 份/2.5 份/0.5 份)的溶液混合。使用双液喷头将处理溶液在混合机中进行精细分散喷涂。

为进行热处理, 借助蒸汽将 80 kg/h 的混合物连续计量加入到已加热到 186℃ 的配有盘形旋转混合元件的干燥器中。其后, 在流化床中用空气冷却混合物。

产品	TB [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ ·s/g]	TB+SFC
粉末C	32.5	10	0	32.5
实施例15	28.0	24.0	112	140
实施例16	23.5	21.5	188	211.5
实施例17	30	23.5	55	85

实施例 18

将 100 g 有 70 mol % 被中和成钠盐的粉末状交联聚丙烯酸(粉末 C)在干燥和研磨后筛选至 150-850 μm , 然后剧烈搅拌下与 1 g 1,3-二氧戊环-2-酮、3 g 水和 0.7 g 氯化铝六水合物的溶液混合并随后在烘箱中加热 30 分钟至 180 $^{\circ}\text{C}$ 。

5

产品	TB [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ .s/g]	TB+SFC
粉末C	32.5	10	0	32.5
实施例18	29.5	23.0	62	91.5

实施例 19

10 将 100 g 有 70 mol % 被中和成钠盐的粉末状交联聚丙烯酸(粉末 C)在干燥和研磨后筛选至 150-850 μm , 然后剧烈搅拌下与 1 g 1,3-二氧戊环-2-酮、3 g 水和 0.7 g 氯化铁六水合物的溶液混合并随后在烘箱中加热 30 分钟至 180 $^{\circ}\text{C}$ 。

产品	TB [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ .s/g]	TB+SFC
粉末C	32.5	10	0	32.5
实施例19	29	22.5	46	75

实施例 20 和 21

15 将 100 g 有 70 mol % 被中和成钠盐的粉末状交联聚丙烯酸(粉末 T)在干燥并研磨后筛选至 150-850 μm , 并且在剧烈搅拌下与 1 g 1,3-二氧戊环-2-酮、3 g 水和 0.1 g 乙酸钙水合物(实施例 20)或乙酸镁四水合物(实施例 21)的溶液混合并随后在烘箱中加热 30 分钟至 185 $^{\circ}\text{C}$ 。

产品	TB [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ .s/g]	TB+SFC
粉末T	31.5	10	0	31.5
实施例20	28.5	23.5	40	68.5
实施例21	29.0	24	42	71

实施例 22-27

5 将两种交联至不同水平的且有 70 mol % 被中和成钠盐的粉末状聚丙烯酸(粉末 A 和 C, 各 100 g)在干燥并研磨后筛选至 150-850 μm 并且在剧烈搅拌下以表中所规定的量与 1, 3-二氧戊环-2-酮、水和硫酸铝十八水合物的溶液混合并随后在烘箱中加热所示时间至所示温度。

产品	Al ₂ (SO ₄) ₃ ^{***} [g]	EC [*] [g]	H ₂ O [g]	TB [g/g]	AAP _{0.7} [g/g]	SFC [10 ⁻⁷ cm ³ .s/g]	TB+SFC	T/t [°C/min]
粉末A				33.5	9	0	33.5	
实施例22	0.4	1	2.25	29	23	62	91	175/60
实施例23	0.45	0.75	2.5	29	22.5	65	94	180/40
实施例24	0.75	0.75	2.5	29.5	22	121	150.5	180/30
粉末C				32.5	10	0	32.5	
实施例25	0.3	1	2.5	31	23.5	72	103	180/30
实施例26	0.5	1	1.0	30	23	94	124	170/60
实施例27	0.8	0.7	2.2	27	21	150	177	180/30

10 *1, 3-二氧戊环-2-酮

**Al₂(SO₄)₃×18H₂O

实施例 28 和 29

15 将 100 g 同一批次的 (at a time) 有 70 mol % 被中和成钠盐的粉末状交联聚丙烯酸(粉末 U)在干燥并研磨后筛选至 150-850 μm , 并

且在剧烈搅拌下与具有表中所规定组成的溶液混合并随后在烘箱中根据如下条件加热:

产品	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [g]	EC [g]	H_2O [g]	TB [g/g]	$\text{AAP}_{0.7}$ [g/g]	SFC [$10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$]	TB+SFC	T/t [°C/min]
粉末U				31	11	0	30	
实施例28	0.5	0.5	3	28	23.5	43	71	180/30
实施例29	0.5	0.5	3	28	23	33	61	120/30
对比例18		0.5	3	28.5	24	12	40.5	180/30
对比例19		0.5	3	28	24	9	37	120/30

*乙二醇二缩水甘油醚

5 ** $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

实施例显示本发明聚合物产品在其溶胀状态下以 SFC 值表征的渗透性显著改进。尽管具有高渗透性,但其它两个相关参数,即茶袋保留值和加压下液体吸收性($\text{AAP}_{0.7}$)仍在高水平。还证明包括高保留能力、良好的加压下液体吸收性和溶胀状态下的高渗透性的适当性能组合只能通过使用有机二次交联剂和无机盐组分如硫酸铝、氯化铝、氯化铁、乙酸镁或钙的组合物来处理并加热已涂布的聚合物产品而实现。只使用盐组分(对比例 2 和 8-10)或只使用有机二次交联剂(对比例 1、3-7 和 15-17)不能得到所要求的性能。用铝盐额外处理已经过表面二次交联的聚合物产品不会得到所需的渗透性的显著改进(对比例 11-14)。相反,却看到对保留能力和加压下液体吸收能力的破坏。在对比例中所述的及取自每种情况下所针对的专利的表面处理甚至不能近似地得到可与本发明产品相比的超吸收剂。而且,当使用大量水溶液或有机溶剂涂布聚合物产品时,会出现涉及方法可行性的严重问题(材料出现大量凝聚、以及大量待除去有机蒸汽)。